

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑰ Offenl gungsschrift
⑯ DE 195 17 068 A 1

⑯ Int. Cl. 6:
C 08 J 7/04

C 08 J 5/18
C 08 J 5/12
B 05 D 1/36
B 32 B 27/00
B 32 B 31/12
B 29 C 63/02
// C08L 23:02,75:04,
B32B 27/32,27/40,
27/08,15/08,7/06,
7/12,B05D 7/04,7/16,
3/00,B29K 23:00,
75:00,B29L 31:30

⑯ Anmelder:
BASF Lacke + Farben AG, 48165 Münster, DE
⑯ Vertreter:
U. Fitzner und Kollegen, 40878 Ratingen

⑯ Erfinder:
Kiriazis, Leonidas, Dr., 48151 Münster, DE; Wegner,
Egon, Dr., 48143 Münster, DE

⑯ Mit mehreren Schichten beschichtete Folien und deren Verwendung im Automobilbau
⑯ Die vorliegende Erfindung betrifft mit mehreren Schichten beschichtete Substrate, dadurch gekennzeichnet, daß
A) die Oberfläche einer Kunststoffolie mit einer Dicke von 10 bis 500 µm gegebenenfalls mit einer Füllerzusammensetzung lackiert ist,
B) die Oberfläche der Kunststoffolie bzw. die Füllerschicht mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht überlackiert ist, und
C) die pigmentierte Lackschicht gegebenenfalls mit einem transparenten Lack überlackiert ist.

DE 195 17 068 A 1

DE 195 17 068 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft mit mehreren Schichten beschichtete Folien, ein Verfahren zur Herstellung dieser Folien und die Verwendung der Folien im Automobilbau.

In der EP-A-374 551 werden beschichtete Substrate offenbart, die zur Herstellung von Anbauteilen für Automobilkarosserien geeignet sind. Die in der EP-A-374 551 beschriebenen beschichteten Substrate bestehen aus Metallblechen, die mit mindestens einer Lackschicht lackiert sind oder aus Verbundwerkstoffen, deren Oberflächenschicht aus den lackierten Metallblechen besteht.

Aus der P 4424290.9 sind mit mehreren Schichten beschichtete Substrate bekannt. Diese werden verformt und ggf. mit Hilfe von weiteren Materialien weiterverarbeitet. Auf diese Weise können Anbauteile für Fahrzeugkarosserien hergestellt werden.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, mit mehreren Schichten beschichtete Folien bereitzustellen, die auf die Formteileihlinge aufbringbar sind, die gegenüber den in der EP-A-374 551 offenbarten beschichteten Substraten verbesserte Eigenschaften aufweisen, bei deren Herstellung nur geringe Mengen an Lösemitteln emittiert werden und eine einfache Qualitätsüberwachung möglich ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Bereitstellung von mit mehreren Schichten beschichteten Folien gelöst, die dadurch gekennzeichnet sind, daß A die Oberfläche einer Kunststofffolie mit einer Dicke von 10 bis 500 µm gegebenenfalls mit einer Füllerzusammensetzung lackiert ist,

B die Oberfläche der Kunststofffolie bzw. die Füllerschicht mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht lackiert ist,

C die pigmentierte Lackschicht ggf. mit einem transparenten Lack überlackiert ist.

Auf die Klarlackschicht und/oder die pigmentierte Lackschicht und/oder die nicht lackierte Seite der Trägerfolie ist ggf. eine abziehbare Folie aufgetragen.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer mit mehreren Schichten beschichteten Folie, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

A die Oberfläche einer Kunststofffolie mit einer Dicke von 10 bis 500 µm gegebenenfalls mit einer zur Lackierung von Automobilkarosserien geeigneten Füllerzusammensetzung lackiert ist,

B die Oberfläche der Kunststofffolie bzw. die Füllerschicht mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht lackiert ist,

C die pigmentierte Lackschicht ggf. mit einem transparenten Lack überlackiert ist und

D die auf die Oberfläche der Kunststofffolie aufgetragene Füllerschicht bzw. die auf die Oberfläche der Kunststofffolie aufgetragenen Lackschichten ausgehärtet werden, wobei die Aushärtung der in Stufe A aufgetragenen Füllerschicht vor dem Überlackieren mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht und die Aushärtung der in Stufe B aufgetragenen pigmentierten Lackschicht vor dem Überlackieren mit dem transparenten Lack durchgeführt werden kann. Ggf. kann nach Stufe C oder D eine abziehbare Schutzfolie aufgetragen werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen beschichteten Folien zur Beschichtung von Formteileihlingen zur Herstellung von Fahrzeugkarosserien, vorzugsweise Automobilkarosserien sowie zur Herstellung von An-

bauteilen für Fahrzeugkarosserien. Deshalb werden erfindungsgemäß v. ruzgsweise für Automobilkarosserien geeignete Füllerzusammensetzungen und Lacke eingesetzt, die eine gute Flexibilität besitzen, d. h. die ausgehärteten Beschichtungssysteme weisen T-Bend-Werte $\leq 3,0$, vorzugsweise $\leq 2,0$, besonders bevorzugt $\leq 1,0$ auf. Ebenso sind die erfindungsgemäßen Folien für Haushaltsgeräte, vorzugsweise Kühlchränke, Wasch- und Geschirrspülmaschinen einsetzbar.

10 Die mit den erfindungsgemäßen Folien beschichteten Karosserien zeichnen sich durch eine sehr hohe Resistenz gegenüber Steinschlag und Korrosion aus. Weitere Vorteile der erfindungsgemäßen beschichteten Folien bestehen darin, daß sie auf Anlagen mit einem geringen Raumbedarf herstellbar sind, daß bei der Beschichtung von Formteileihlingen mit den erfindungsgemäßen, lackierten Kunststofffolien nur sehr geringe Mengen an organischen Lösemitteln emittiert werden und daß die Qualitätsüberwachung schon bei der lackierten Kunststoffolie einsetzen kann. Hingegen kann beim konventionellen Lackieren von Metallblechen die Qualität der Beschichtung erst nach Applikation der Lackschichten auf das Substrat beurteilt werden, so daß im Falle von Qualitätsmängeln das lackierte Substrat als Ganzes verworfen werden muß.

15

20

25

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Folien kann in Stufe A eine Folie aus einem Polyolefin, einem Polyamid, einem Polyurethan, einem Polyester, einem Polyacrylat, einem Polycarbonat oder einer Mischung aus unterschiedlichen polymeren Stoffen eingesetzt werden. Die in Stufe A eingesetzte Kunststoffolie weist eine Dicke von 10—500, vorzugsweise 20—250 µm auf und kann Farbstoffe und/oder Pigmente enthalten.

30 Entsprechende Materialien sind auch als abziehbare Folie einsetzbar.

35 Sofern die Kunststoffolie zur Verwendung für Fahrzeugkarosserien Verwendung finden und daher zusätzlich mit einer Füllerzusammensetzung lackiert werden soll, werden vorzugsweise zur Lackierung von Automobilkarosserien geeignete Füllerzusammensetzungen verwendet. Allerdings ist ebenso wie bei den o.g. Lacken eine ausreichende Flexibilität für das Zusammenrollen erforderlich. Diese kann über den Vernetzungsgrad gesteuert werden.

40 Bei der konventionellen Lackierung von Automobilkarosserien wird die mittels Elektrotauchlackierung aufgebrachte Grundierung mit einer Füllerzusammensetzung überlackiert. Die auf diese Weise erhaltene Füllerschicht hat im wesentlichen zwei Aufgaben: Zum einen soll sie die Unebenheiten der Elektrotauchgrundierung ausgleichen und zum anderen die Steinschlagbeständigkeit der Gesamtdeckierung verbessern. Füllerzusammensetzungen zur Herstellung von Füllerschichten bei der Automobilkarosserielackierung sind in großer Vielzahl bekannt und brauchen daher hier im Detail nicht weiter beschrieben zu werden. Füllerzusammensetzungen bestehen im wesentlichen aus einem Bindemittel, einem Vernetzungsmittel, Pigmenten und Füllstoffen sowie ggf. weiteren Additiven, wie z. B. Vernetzungskatalysatoren und Verlaufshilfsmittel. Die einsetzbaren Füllerzusammensetzungen können als Bindemittel beispielsweise Epoxidharze, Polyesterharze, Polyurethanharze, Polyacrylharze und Alkydharze oder Kombinationen aus solchen Harzen enthalten.

45

50

55

60

65

Als Vernetzungsmittel können die einsetzbaren Füllerzusammensetzungen Aminoplastharze, wie z. B. Melamin-Formaldehydharze, Amine, Polyisocyanate und Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen enthalten.

Als Beispiele für Pigmente, die in den einsetzbaren Füllerzusammensetzungen enthalten sein können, werden Titandioxid, Phthalocyanine, Eisenoxide und Ruß genannt. Als Füllstoffe können die Füllerzusammensetzungen beispielsweise Kalk oder Bariumsulfat enthalten.

Die mit den erfundungsgemäßen Folien beschichteten Substrate, insbesondere Fahrzeugkarosserien, weisen überraschenderweise auch dann eine gute Resistenz gegenüber Steinschlag auf, wenn in Stufe A keine Füllerzusammensetzung aufgebracht wird.

Auf die Oberfläche der Kunststofffolie bzw. auf die nach Durchführung der Stufe A erhaltene Füllerschicht wird entweder mindestens eine pigmentierte Decklackschicht oder eine sogenannte Basecoat-Clearcoat-Lackierung, die aus einer pigmentierten Basislackschicht und einer überlackierten transparenten Lackschicht besteht, aufgebracht.

In Stufe B kann jeder für die konventionelle Lackierung von Automobilkarosserien geeignete Decklack bzw. Basislack verwendet werden, sofern er die für die erfundungsgemäßen Zwecke ausreichende Flexibilität besitzt. Derartige Lacke sind dem Fachmann gut bekannt.

Sie enthalten im wesentlichen ein polymeres Bindemittel, ggf. ein Vernetzungsmittel sowie ein Pigment oder eine Mischung aus Pigmenten. Der in Stufe B eingesetzte Decklack bzw. Basislack kann als Bindemittel beispielsweise ein Polyesterharz, ein Polyurethanharz oder ein Polyacrylatharz oder eine Mischung aus solchen Bindemitteln enthalten. Als Vernetzungsmittel kann der Decklack bzw. Basislack ein Aminoplastharz, ein Polysocyanatharz, ein Carboxylgruppen enthaltendes Vernetzungsmittel oder eine Mischung aus solchen Vernetzungsmitteln enthalten. Als Beispiele für Pigmente, die in der in Stufe B aufgebrachten pigmentierten Decklackschicht bzw. Basislackschicht enthalten sein können, werden Titandioxid, Phthalocyaninpigmente, Ruß, Eisenoxidpigmente, Aluminiumplättchenpigmente und Perlglanzpigmente genannt.

Wenn die erfundungsgemäßen beschichteten Substrate mit einer Basecoat-Clearcoat-Lackierung versehen werden sollen, wird in Stufe C auf die in Stufe B applizierte Lackschicht eine transparente Lackschicht aufgetragen. Auch hier können alle für die konventionelle Automobillackierung einsetzbaren transparenten Lacke mit einer für die Zwecke der Erfindung ausreichenden Flexibilität eingesetzt werden. Es können auch Pulverklarlacke verwendet werden. Auch die in Stufe C aufgetragenen transparenten Lacke bestehen aus einem Bindemittel, einem Vernetzungsmittel und weiteren üblichen Additiven. Derartige Lacke sind in großer Auswahl im Handel erhältlich und dem Fachmann gut bekannt. Sie brauchen daher an dieser Stelle nicht näher beschrieben zu werden.

In Stufe D wird die auf die Oberfläche der Kunststofffolie aufgetragene Lackschicht bzw. werden die auf die Oberfläche der Kunststofffolie aufgetragene Lackschichten ausgehärtet, wobei die Aushärtung der in Stufe A aufgetragenen Füllerschicht vor dem Überlackieren mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht und die Aushärtung der in Stufe B aufgetragenen pigmentierten Basislackschicht vor dem Überlackieren mit dem transparenten Lack durchgeführt werden kann. Es ist auch möglich, die in Stufe A aufgetragene Füllerschicht in nicht-ausgehärtetem Zustand mit einer Basislackschicht überzulackieren und sodann vor dem Auftragen der transparenten Lackschicht Füller- und Basislack-

schicht gemeinsam auszuhärten. Die Aushärtung der Lackschichten erfolgt üblicherweise durch Erhitzen auf Temperaturen von 60 bis 230°C. Dabei kommt es zu einer Reaktion zwischen den in den Lacken enthaltenen Bindemitteln und Vernetzungsmitteln, und es werden dreidimensionale polymere Netzwerke gebildet, die der Lackoberfläche eine besonders hohe Resistenz gegenüber mechanischen oder chemischen Angriffen verleihen.

10 Die Applikation der Lackschichten kann beispielsweise durch Spritzen, Walzen oder Rakeln erfolgen.

Die erfundungsgemäßen Folien lassen sich zusammenrollen. Daher können die Produkte in Form von Rollen angeboten und geliefert werden. Aus diesem Grunde müssen die erfundungsgemäß verwendeten Lacke eine für das Zusammenrollen ausreichende Flexibilität aufweisen.

Die Folien können im Prinzip auf alle Formteilrohlinge, vorzugsweise Metallbleche, die zur Herstellung von 20 Fahrzeugkarosserien sowie zur Herstellung von Anbauteilen für Fahrzeugkarosserien geeignet sind, aufgebracht werden. Vorwiegend werden die Folien auf vorbehandelte Metallbleche aufgebracht. Diese können beispielsweise durch Phosphatierung und/oder Chromatisierung vorbehandelt sein.

Die wie oben beschrieben hergestellten lackierten Kunststofffolien können auf die Oberfläche eines Formteilrohlings, d. h. vorzugsweise noch nicht verformte Metallbleche, laminiert werden. Hierbei kann zunächst die Folie auf das nicht verformte Substrat laminiert, anschließend verformt und schließlich lackiert werden.

Die Anforderungen an die Flexibilität der eingesetzten Lacke müssen folglich auch an den beschriebenen Applikationsverfahren ausgerichtet werden. Insbesondere müssen sie auch bei Verformungen der Bleche eine gute Stabilität aufweisen.

Die Haftung zur zu beschichtenden Oberfläche kann auf unterschiedliche Weise bewerkstelligt werden. Eine Möglichkeit besteht beispielsweise darin, daß Folien, die haftungsvermittelnde Gruppen, wie z. B. Urethangruppen, Säureanhydridgruppen oder Carboxylgruppen aufweisen oder Folien, die durch Coextrusion mit einem haftungsvermittelnden Polymer mit haftungsvermittelnden Gruppen versehen worden sind, eingesetzt werden. Die Haftung zwischen der Folie und der zu beschichtenden Oberfläche kann auch durch Verwendung eines Klebstoffes erreicht werden. Hierbei können sowohl bei Raumtemperatur feste als auch bei Raumtemperatur flüssige Klebstoffe zum Einsatz kommen.

Das Auflaminieren der lackierten Kunststofffolien kann nach allgemein gut bekannten Verfahren erfolgen. Beim Auflaminieren von Folien mit haftungsvermittelnden Gruppen wird im allgemeinen das Substrat mit der Folie derart bedeckt, daß die Hafvermittlerschicht die Substratoberfläche berührt. Durch Anwendung von Druck und Wärme wird sodann die Folie auf die zu beschichtende Oberfläche auflaminiert. Druck und Temperatur sind dabei so zu wählen, daß eine feste Verbindung zwischen dem Substrat und der Folie entsteht. Bei Verwendung von bei Raumtemperatur festen Klebstoffen wird ähnlich vorgegangen. Wenn flüssige Klebstoffe zur Anwendung kommen, wird im allgemeinen so vorgegangen, daß der flüssige Klebstoff auf das Substrat appliziert wird und die lackierte Kunststofffolie auf das erhitze, mit dem Klebstoff beschichtete Substrat auflaminiert wird.

Die Erfindung wird in den folgenden Ausführungsbei-

spielen näher erläutert. Alle Angaben über Prozente und Teile sind als Gewichtsangaben zu verstehen, es sei denn, es wird ausdrücklich etwas anderes angegeben.

Beispiel 1

Eine weißpigmentierte thermoplastische 60 µm dicke Polyurethanfolie (Elastollan® EL 1184A der Firma Elastogran GmbH) wird auf einem Metallblech fixiert und mit einem handelsüblichen weißpigmentierten nicht-wäßrigen Decklack lackiert (Trockenfilmdicke: 10 45–50 µm). Die applizierte Lackschicht wird dann bei 130°C 30 Minuten lang eingearbeitet. Die so lackierte Folie wird vom Metallträger abgelöst und bei einer Temperatur von 220°C und einem Druck von 50 bar auf 15 ein Karosserieblech (Bonder 2660 OC) kaschiert.

Beispiel 2

Eine weißpigmentierte thermoplastische 60 µm dicke Polyurethanfolie (Elastollan® EL 1184A der Firma Elastogran GmbH) wird auf einem Metallblech fixiert und mit einem handelsüblichen weißpigmentierten nicht-wäßrigen Decklack lackiert (Trockenfilmdicke: 20 15–20 µm). Nach einer Abluftzeit von 10 min wird die weiße Decklackschicht mit einem handelsüblichen Klarlack auf Basis Polyacrylat/Polyisocyanat überlackiert (Trockenfilmdicke 40 bis 50 µm) und anschließend werden beide Lackschichten bei 130°C 30 Minuten lang eingearbeitet. Die so lackierte Folie wird vom Metallträger abgelöst und bei einer Temperatur von 220°C und einem Druck von 50 bar auf 25 30 ein Karosserieblech (Bonder 2660 OC) kaschiert.

Prüfung der beschichteten Substrate

Die gemäß Beispiel 1 bis 2 hergestellten beschichteten Substrate zeigten sowohl im VDA Steinschlagtest (2 x 500 g bei 2 bar) als auch im Mercedes Benz-Kugelschußtest ausgezeichnete Resistenzwerte (VDA: Note 1; Kugelschußtest: Rostgrad = 0, Abplatzgrad: ≤ 40 45 2 mm²). Zur Prüfung der Korrosionsbeständigkeit wurden die beschichteten Substrate mit einem ca. 10 cm langen Ritz, dessen Tiefe bis zum Blech reicht, versehen und einer Salzsprühnebelprüfung nach DIN 50021 unterworfen. Nach 6 Wochen war keine Unterrostung am Ritz feststellbar.

Patentansprüche

1. Mit mehreren Schichten beschichtete Folien, dadurch gekennzeichnet, daß

A die Oberfläche einer Kunststofffolie mit einer Dicke von 10 bis 500 µm, gegebenenfalls mit einer Füllerzusammensetzung lackiert ist,

B die Oberfläche der Kunststofffolie bzw. die Füllerschicht mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht lackiert ist, und

C die pigmentierte Lackschicht ggf. mit einem transparenten Lack überlackiert ist.

2. Beschichtete Substrate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß über die transparente Lackschicht eine abziehbare Kunststofffolie geschichtet ist.

3. Beschichtete Substrate nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kunststofffolie eine thermoplastische Polyolefinfolie oder eine thermoplastische Polyurethanfolie ist.

4. Verfahren zur Herstellung einer mit mehreren Schichten beschichteten Folie, dadurch gekennzeichnet, daß

A die Oberfläche einer Kunststofffolie mit einer Dicke von 10 bis 500 µm, gegebenenfalls mit einer Füllerzusammensetzung lackiert wird,

B die Oberfläche der Kunststofffolie bzw. die Füllerschicht mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht überlackiert wird,

C die pigmentierte Lackschicht ggf. mit einem transparenten Lack überlackiert wird und

D die auf die Oberfläche der Kunststofffolie aufgetragene Füllerschicht bzw. die auf die Oberfläche der auflaminerten aufgetragenen Lackschichten ausgehärtet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Aushärtung der Füllerschicht vor dem Überlackieren mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Aushärtung der pigmentierten Lackschicht vor dem Überlackieren mit dem transparenten Lack durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß nach Stufe C eine abziehbare Kunststofffolie aufgetragen wird.

8. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß nach Stufe D eine abziehbare Kunststofffolie aufgetragen wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in Stufe A eine thermoplastische Polyolefinfolie oder eine thermoplastische Polyurethanfolie eingesetzt wird.

10. Verfahren zur Herstellung von Folien mit gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 beschichteten Formteilen, dadurch gekennzeichnet, daß

A die Oberfläche einer Kunststofffolie mit einer Dicke von 10 bis 500 µm, gegebenenfalls mit einer Füllerzusammensetzung lackiert wird,

B die Oberfläche der Kunststofffolie bzw. die Füllerschicht mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht überlackiert wird,

C die pigmentierte Lackschicht gegebenenfalls mit einem transparenten Lack überlackiert wird,

D die auf die Oberfläche der auflaminerten Kunststofffolie aufgetragene Füllerschicht bzw. die auf die Oberfläche der auflaminerten Kunststofffolie aufgetragenen Lackschichten ausgehärtet werden,

E die so hergestellte beschichtete Folie auf ein Substrat, vorzugsweise aus Metallblech kaschiert wird und

F aus dem so beschichteten Blech Formteile hergestellt werden.

11. Verfahren zur Herstellung von Folien mit gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 beschichteten Formteilen, dadurch gekennzeichnet, daß

A eine Kunststofffolie mit einer Dicke von 10 bis 500 µm auf ein Substrat, vorzugsweise aus Metallblech kaschiert wird,

B aus dem so beschichteten Blech Formteile hergestellt werden,

C die Oberfläche der Kunststofffolie ggf. mit einer Füllerzusammensetzung lackiert wird,

D die Oberfläche der Kunststofffolie bzw. die Füllerschicht mit mindestens einer pigmentierten Lackschicht überlackiert wird,

E die pigmentierte Lackschicht ggf. mit einem transparenten Lack überlackiert wird und

F die auf die Oberfläche der auflaminierten Kunststofffolie aufgetragene Füllerschicht bzw. die auf die Oberfläche der auflaminierten Kunststofffolie aufgetragenen Lackschichten ausgehärtet werden.

12. Verwendung der beschichteten Substrate nach Anspruch 1 bis 3 zur Beschichtung von Fahrzeugkarosserien, vorzugsweise Automobilkarosserien und Haushaltsgeräten, vorzugsweise Kühlschränken, Wasch- und Geschirrspülmaschinen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -